

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

Behördeneigentum

DE 28 33 397

# Offenlegungsschrift

28 33 397

11

21

22

43

Aktenzeichen:

P 28 33 397.3

Anmeldetag:

29. 7. 78

Offenlegungstag:

14. 2. 80

30

Unionspriorität:

32 33 31

54

Bezeichnung:

Meßzelle

71

Anmelder:

Fischer, Wilhelm Anton, Prof. Dr.-Ing. habil ;  
Ferrotron Elektronik GmbH; 4030 Ratingen

72

Erfinder:

Fischer, Wilhelm Anton, Prof. Dr.-Ing.habil., 4030 Ratingen

DE 28 33 397 A 1

PATENTANWÄLTE  
DIPLO.-ING. WALTER KUBORN  
DIPLO.-PHYS. DR. PETER PALGEN  
4 DÜSSELDORF  
MULLENSTRASSE 2 - TELEFON 632727  
POSTKASSE DÜSSELDORF NR. 1014463  
DEUTSCHE BANK AG., DÜSSELDORF 2919207  
POSTSHECK-KONTO: KÖLN 115211-504

4 DÜSSELDORF

Dr.P./ra.  
2833397

Professor Dr. Ing. habil. Wilhelm Anton Fischer  
und  
Firma Ferrottron Elektronik GmbH  
in 4030 Ratingen.

### Patentansprüche.

1. Meßzelle zur gleichzeitigen Ermittlung der Temperatur und der Sauerstoffaktivität von Schmelzen, insbesondere Stahlschmelzen, unter Eintauchen der Meßzelle in die Schmelze, mit einer Sonde mit einer Vergleichssubstanz bekannter Sauerstoffaktivität, die durch einen bei höheren Temperaturen überwiegend sauerstoffionenleitenden und vernachlässigbar elektronenleitenden Feststoffelektrolyten von der Schmelze getrennt ist, mit einem Thermoelement, bei dem die Verbindungsstelle der Schenkel in der Nähe der Vergleichssubstanz gelegen ist, und mit einem in die Schmelze eintauchenden Badkontakt, wobei Sonde, Thermoelement und Badkontakt an einem gemeinsamen feuerfesten nichtleitenden Trägerrohr vereinigt sind, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl der Feststoffelektrolyt als auch der Badkontakt als Beschichtungen (8, 38, 48) bzw. (9, 49) des Trägerrohrs (1, 31, 41) ausgebildet sind.

3000770180

2. Meßzelle zur gleichzeitigen Ermittlung der Temperatur und der Sauerstoffaktivität von Schmelzen, insbesondere Stahlschmelzen, unter Eintauchen der Meßzelle in die Schmelze, mit einer Sonde mit einer Vergleichssubstanz bekannter Sauerstoffaktivität, die durch einen bei höheren Temperaturen überwiegend sauerstoffionenleitenden und vernachlässigbar elektronenleitenden Feststoffelektrolyten von der Schmelze getrennt ist, mit einem Thermoelement, bei dem die Verbindungsstelle der Schenkel in der Nähe der Vergleichssubstanz gelegen ist, und mit einem in die Schmelze eintauchenden Badkontakt, wobei Sonde, Thermoelement und Badkontakt an einem gemeinsamen feuerfesten nichtleitenden Trägerrohr vereinigt sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffelektrolyt als Beschichtung (47) des Trägerrohrs (41) und der Badkontakt durch ein auf dem Trägerrohr (41) lose angeordnetes, die Beschichtung (47) nicht überdeckendes Röhrchen (59) ausgebildet sind.

3. Meßzelle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für den Badkontakt (2) eine Metallkeramik aus einem Metall und/oder Metallegierung und einem Oxyd und/oder Oxydverbindung verwendet ist, bei der die Solidustemperaturen ihrer Komponenten oberhalb der Temperatur der Schmelze liegen, und bei der der Volumenanteil des Metalles und/oder Metallegierung in der Metallkeramik mindestens 20% beträgt.

4. Meßzelle nach dem Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß für die Metallkeramik die Oxyde  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ThO}_2$ , ihre hochschmelzenden Verbindungen  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  und/oder Mischkristalle sowie als Metalle die hochschmelzenden Metalle  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$  und/oder  $\text{Th}$  verwendet sind.

5. Meßzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Feststoffelektrolyt in einer Schichtstärke geringer als  $300\mu\text{m}$ , vorzugsweise  $150\mu\text{m} \pm 50\mu\text{m}$  vorliegt.

6. Meßzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auch die Vergleichssubstanz durch eine Beschichtung (7, 47) des Trägerrohrs (1, 41) gebildet ist.

7. Meßzelle nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Vergleichssubstanz Mischungen aus  $\text{Ni/NiO}$ ,  $\text{Cr/Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mo/MoO}_2$ ,  $\text{Ti/TiO}_2$  verwendet sind, die in Form einer Metallkeramik festhaltend auf das Trägerrohr (1, 41) aufgebracht sind und deren metallischer Volumenanteil mindestens 20% beträgt.

8. Meßzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerrohr (1, 31, 41) einen Außendurchmesser von weniger als 8 mm aufweist.

9. Meßzelle nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerrohr (1) als am in die Schmelze eintauchenden Ende bis auf eine kleine Öffnung (3) geschlossenes Rohr ausgebildet ist, welches in seinem Innern die gegeneinander isolierten Schenkel (4', 4'') des Thermoelements (4) enthält, daß auf einem Bereich am geschlossenen Ende (2) des Trägerrohrs (1) die Beschichtung (7) mit der Vergleichssubstanz vorgesehen ist und mit der Verbindungsstelle des Thermoelements (1) in elektrisch leitender Verbindung steht und daß der Bereich vollständig von einer weiteren Beschichtung (8) mit dem Feststoffelektrolyten überdeckt ist.

10. Meßzelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schenkel (4', 4'') des Thermoelements (4) durch die Öffnung (3) hindurchgreifen und außerhalb der Öffnung (3) in die Vergleichssubstanz eingreifen.

11 Meßzelle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schenkel (4', 4'') des Thermoelements (4) im Innern des Trägerrohrs (1) miteinander und mit einem kurzen Drahtabschnitt (12) verbunden sind, der durch die Öffnung (3) hindurchgreift und außerhalb der Öffnung (3) in die Vergleichssubstanz eingreift.

12. Meßzelle nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Schenkel (4', 4'') des Thermoelements (4) bzw. der Drahtabschnitt (12) außerhalb der Öffnung (3) eine deren Durchmesser an Durchmesser übersteigende Verdickung (6, 13) bilden.

13. Meßzelle nach einem der Ansprüche 1 und 3 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerrohr (31) in seinem Innern an die beiden gegeneinander isolierten Schenkel (4', 4'') des Thermoelements (4) enthält und an dem in die Schmelze eintauchenden Ende durch einen Stopfen (37) aus gesinterter Vergleichssubstanz geschlossen ist, der mit der Verbindungsstelle (36) des Thermoelements (4) leitend verbunden ist, und daß ein Bereich an dem Ende des Trägerrohrs (31) durch die Beschichtung (38) mit dem Feststoffelektrolyten vollständig überdeckt ist.

14. Meßzelle nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Badkontakt durch eine an den Bereich anschließende Beschichtung (9) des Trägerrohrs (1, 31) gebildet ist.

15. Meßzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerrohr (41) als U-Rohr ausgebildet<sup>ist</sup>, welches in seinem Innern das Thermoelement (4) trägt, dessen Verbindungsstelle (6) im Scheitel des

"U" liegt, und welches auf einem Schenkel eine Beschichtung (47) mit der Vergleichssubstanz trägt, die ganz durch eine weitere Beschichtung (48) mit dem Feststoffelektrolyten überdeckt ist.

16. Meßzelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerrohr (41) auf dem anderen Schenkel einen als Beschichtung (49) ausgebildeten Badkontakt aufweist, der von der Beschichtung (47) elektrisch isoliert ist.

17. Meßzelle nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerrohr (41) auf dem anderen Schenkel einen als Röhrchen (59) ausgebildeten Badkontakt aufweist, der von der Beschichtung (47) elektrisch isoliert ist.

PATENTANWÄLTE  
DIPL.-ING. WALTER KUBORN  
DIPL.-PHYS. DR. PETER PALGEN  
4 DÜSSELDORF

MULVANYSTRASSE 2 · TELEFON 632727  
KREISSPARKASSE DÜSSELDORF NR. 1014463  
DEUTSCHE BANK AG., DÜSSELDORF 2919207  
POSTSCHECK-KONTO: KÖLN 115211-504

4 DÜSSELDORF, den 27.1.1970

6

2833397

Professor Dr. Ing. habil. Wilhelm Anton Fischer  
und.  
Firma Ferrotron Elektronik GmbH  
in 4030 Ratingen.

### Meßzelle.

Es sind heute Anordnungen für die kurzzeitige Messung des Sauerstoffgehaltes und der Temperatur in Metall-, insbesondere Stahlschmelzen in Gebrauch, bei denen an der Spitze einer in die Schmelze einzubringenden Tauchsonde eine Meßzelle vorgesehen ist, bei der das Thermoelement, die Sonde für die Sauerstoffmessung und der Badkontakt getrennt voneinander in einem gemeinsamen Meßkopf angeordnet sind. Dieser Stand der Technik ist in der Schriftstelle aus "Stahl und Eisen" 95 (1975) Heft 22, Seite 1084 wiedergegeben. Ein Nachteil dieser Ausführungsform besteht darin, daß wegen der unterschiedlichen Massen der Thermoelementanordnung und der Sonde unterschiedliche Zeit bis zur stationären Einstellung des Meßwertes für die Temperatur und die Sauerstoffaktivität vergehen. Bei einer gebräuchlichen Sonde werden z.B. 5 Sekunden gebraucht, bis die Temperatur, und 15 Sekunden, bis die Sauerstoffaktivität gemessen werden kann.

Es sind auch bereits Ausführungsformen bekannt, bei denen die Elemente der Meßzelle weitergehend integriert sind. Bei der DE-PS 13 00 709 sind das Thermoelement und

030007/0180

die Vergleichssubstanz in einem gemeinsamen Träger in Gestalt eines einseitig geschlossenen Röhrchens angeordnet, in welches das Thermoelement hineinragt und welches von einem als Vergleichssubstanz dienenden Gas durchströmt ist. Die Unterbringung von Thermoelement und Vergleichssubstanz ist aber auch bereits für feste Vergleichssubstanzen aus der DE-AS 16 48 923 bekannt, bei der der Träger ein feuerfestes Röhrchen ist, in das von einem Ende eine Aluminiumoxidkapillare mit eingebetteten Pt- und PtRh-Elektroden eingeführt ist, wobei die Verbindungsstelle der Thermoelementschenkel aus dem voreilenden Ende der Aluminiumoxydkapillare hervorsticht. Der Verbindungsstelle ist die feste Vergleichssubstanz in dem Trägerröhrchen vorgelagert. Das Träger-röhrchen ist außenseitig durch einen mit einem Kitt aus stabilisiertem Zirkonoxyd eingesetzten  $Al_2O_3$ -Stopfen abgeschlossen. Ein ähnlicher Stand der Technik ist in der DE-OS 24 23 783 beschrieben.

Allen vorerwähnten Ausführungsformen ist gemeinsam, daß nur die Temperaturmessung und die Sauerstoffaktivitätsmessung integriert sind, der Badkontakt jedoch noch separat durch einen in die Schmelze eintauchenden elektrisch leitenden Stift gebildet ist. Dieser Stift besteht in der Praxis meist aus einem Molybdändraht-Abschnitt, der als separat stehende Metallmenge geringen Querschnitts eine sofortige Angleichung an die Temperaturen der Schmelze erfährt und dann dem auflösenden Angriff der Schmelze und insbesondere der Schlacke ausgesetzt ist. Häufig ist daher ein solcher Badkontakt verschwunden bevor die Messung anfangen kann.

Alle drei Elemente sind schließlich bei der dem Oberbegriff des Anspruchs 1 zugrundeliegenden GB-PS 1 381 976 integriert. Die Vergleichssubstanz befindet



sich in einem isolierenden feuerfesten Rohr, welches an dem in die Schmelze eintauchenden Ende bis auf eine Öffnung geschlossen ist und in der Öffnung einen Stopfen aus dem Feststoffelektrolyten trägt, der mit der Vergleichssubstanz in dem Rohr in Verbindung steht. Das feuerfest isolierende Rohr ist von einem hochschmelzenden elektrisch leitenden Rohr umgeben, welches den Badkontakt bildet. Diese Ausführungsform wirft in der Praxis Probleme auf. Entweder befinden sich das äußere, aus einem Cermet bestehende und den Badkontakt bildende Rohr und das innere isolierende feuerfeste Rohr in enger Berührung: dann gibt es zwar einen relativ guten Wärmeübergang zwischen den Rohren und erträgliche Einstellzeiten bei den Messungen, doch treten wegen der unterschiedlichen Wärmeausdehnung der Materialien und der sehr schroffen Temperaturunterschiede immer wieder Brüche der gegeneinander arbeitenden Rohre auf; oder aber die Rohre liegen nicht unmittelbar aneinander an, dann ist der Wärmeübergang so schlecht, daß der stationäre Zustand bei den Messungen in zu langen Zeiten erreicht wird.

Die Erfindung hat die Aufgabe, eine Meßzelle der dem Oberbegriff entsprechenden Art so auszubilden, daß sie eine möglichst kurze Ansprechzeit, geringe Probleme mit unterschiedlichen Wärmeausdehnungen sowie geringe Herstellungskosten aufweist.

Diese Aufgabe wird in zwei Varianten durch die im Kennzeichen des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 2 angegebenen Merkmale gelöst..

Die Beschichtungen sind mit bekannten Verfahren mit geringem Aufwand auf das Trägerrohr aufbringbar. Wegen ihrer relativ geringen Wandstärke und ihre nicht homogen-kristallinen, wenn auch dichten Struktur, können sie Temperaturdehnungen folgen, ohne sogleich aufzureißen oder abzuplatzen. Die geringe Schichtstärke der

Feststoffelektrolytschicht führt auch dazu, daß sich die an sie grenzende Vergleichssubstanz schnell aufheizt.

Der gleiche Vorteil liegt auch bei der Lösung nach Anspruch 2 vor, wobei die lose Anordnung des Röhrchens die Probleme der Temperaturspannungen umgeht und die fehlende Abdeckung der Beschichtung durch das Röhrchen den Zugang der Schmelze zu der Festelektrolytschicht gestattet, was grundsätzlich für die Funktion der Meßanordnung, aber auch für die rasche Temperatureinstellung durch den Feststoffelektrolyten hindurch notwendig ist.

Die Ansprüche 3 bis 5 geben Materialeigenschaften des Badkontakts und Abmessungen der Festelektrolytschicht an, die sich als geeignet herausgestellt haben.

Eine wichtige Ausgestaltung der Erfindung ist im Kennzeichen des Anspruchs 6 wiedergegeben. Besonders im Zusammenhang mit der Lehre des Anspruchs 1, wenn also sowohl die Vergleichssubstanz als auch der Festkörperelektrolyt als auch die Badelektrode durch Beschichtungen des Trägerrohrs gebildet sind, ist der Grundgedanke der Erfindung am konsequentesten durchgeführt. Alle Elemente lassen sich auf die einfachste Weise auf dem Trägerrohr realisieren. Hinzukommt aber noch der besondere Vorteil, daß auch die Vergleichssubstanz außerhalb des Trägerrohrs angeordnet ist, nur durch die Beschichtung mit dem Feststoffelektrolyten von der Schmelze getrennt. Hierdurch ist ein praktisch augenblicklicher Temperatureausgleich zwischen der Schmelze und der Vergleichssubstanz möglich, so daß insoweit keine Meßfehler auftreten können. Dies steht im Gegensatz zu den genannten bekannten Ausführungsformen, bei denen die Vergleichssubstanz stets im Inneren eines Rohrs angeordnet ist.

Die ganze Anordnung soll eine möglichst geringe Masse aufweisen. Es wird bevorzugt, daß das Trägerrohr nach Anspruch 8 einen Außendurchmesser von weniger als 8 mm aufweist.

In den Ansprüchen 9 bis 17 sind verschiedenen Möglichkeiten der praktischen Realisierung des Erfindungsgedankens wiedergegeben.

Im Hinblick auf die Ausbildung des Trägerrohrs als U-Rohr sei auf die DE-PS 15 98 559 verwiesen, die eine Meßzelle mit einem U-Rohr aus einem feuerfesten nicht leitenden Material beschreibt, in welchem im Scheitel des "U" der Festelektrolyt als Stopfen angeordnet ist, der mit einer Ableitelektrode kontaktiert ist und von einem Gas als Vergleichssubstanz beaufschlagt wird. Eine mit der Sauerstoffaktivitätsmessung verknüpfte Temperaturmessung findet nicht statt. Der Badkontakt ist unabhängig vom U-Rohr als Einzelelektrode ausgebildet. Im praktischen Betrieb hat sich diese Anordnung nicht durchsetzen können, da die Zuführung der gasförmigen Sauerstoffvergleichssubstanz von außen in die Zelle sich im Stahlwerk als zu schwierig erwiesen hat, wie in der DE-PS 15 98 560, Spalte 2, Zeilen 38 bis 50 ausgeführt wird. In der DE-PS 15 98 560 ist der Festelektrolyt als U-Rohr ausgebildet und ist die gasförmige Sauerstoffvergleichssubstanz in einem geschlossenem Behälter im Meßkopf untergebracht, aus dem das Gas bei Erwärmung austritt und das U-Rohr durchströmt.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung dargestellt.

Fig. 1 und 5 zeigen Längsschnitte durch die Achse verschiedener Meßzellen.

Die als Ganzes mit 10 bezeichnete Meßzelle der Fig. 1 umfaßt ein gerades Trägerrohr 1 aus einem elektrisch isolierenden feuerfesten keramischen

Material z.B. Quarz. Das Trägerrohr 1 ist an dem in Fig. 1 rechten Ende 2 bis auf eine Öffnung 3 zugeschmolzen. Im Innern des Trägerrohrs 1 befindet sich ein als Ganzes mit 4 bezeichnetes Thermoelement mit den Schenkeln 4' und 4''. Der Schenkel 4' ist durch aufgereimte keramische Isolierröhrchen 5 von dem Schenkel 4'' isoliert. Am rechten Ende sind die Schenkel 4' und 4'' zusammengedreht und durch die Öffnung 3 hindurchgesteckt. Der nach außen vorstehende Teil ist mit einer Flamme zu einer Schweißperle 6 zusammengeschmolzen, die einen größeren Querschnitt als die Öffnung 3 hat und somit das Thermoelement am geschlossenen Ende 2 des Trägerrohrs 1 festlegt. In dem dem geschlossenen Ende 2 benachbarten Bereich ist das Trägerrohr 1, welches dort auf der Außenseite aufgeraut worden ist, mit einer festhaftenden Beschichtung 7 aus der Vergleichssubstanz überzogen. Die Vergleichssubstanz besteht beispielsweise aus  $\text{Cr-Cr}_2\text{O}_3$ , welches zu einem Cermet versintert ist. Die Aufbringung der Beschichtung 7 wie auch aller weiteren noch erwähnten Beschichtungen kann durch Plasmaspritzen, durch Eintauchen in eine Aufschlammung, anschließendes Trocknen und nachfolgendes Sintern oder mittels einer anderen bekannten Methode erfolgen.

Die Beschichtung 7 mit der Vergleichssubstanz ist wiederum außen von einer Beschichtung 8 mit dem Feststoffelektrolyten überzogen, die die Beschichtung 7 vollständig abdeckt. Die Beschichtung 8 kann z.B. aus mit CaO stabilisiertem Zirkonoxyd bestehen.

Ein weiterer, zum offenen Ende des Trägerrohrs 1 hin gelegener Teil desselben ist mit einer Beschichtung 9 aus einer metallisch leitenden Metallkeramik

versehen, die im Betrieb in die Schmelze eintaucht und die Badelektrode bildet. Die Ableitung erfolgt über die Anschlußleitung 11.

Der elektrische Anschluß zur Beschichtung 7 aus der Vergleichssubstanz erfolgt über einen Schenkel des Thermoelements 4, dessen Schweißperle 6 in die Beschichtung 7 eingebettet ist und den elektrischen Kontakt herstellt.

Die Meßzelle 20 der Fig. 2 unterscheidet sich nur hinsichtlich der Verbindung des Thermoelements mit der Beschichtung 7 von der Meßzelle 10. Während bei der Meßzelle 10 die Schweißperle 6 des Thermoelements 4 unmittelbar in der Beschichtung 7 mit der Vergleichssubstanz gelegen ist, befindet sich bei der Ausführungsform 20 die Schweißstelle 16 des Thermoelements im Innern des Trägerrohrs 1 und ist durch einen kurzen Drahtabschnitt 12, der die Öffnung 3 im geschlossenen Ende 2 des Trägerrohrs 1 durchgreift mit der Beschichtung 7 verbunden. Auf der Außenseite der Öffnung 3 besitzt der Drahtabschnitt 12 eine verdickte Schweißperle, die das Hineinrutschen des Drahtabschnitts 12 in das Innere des Trägerrohrs 1 verhindert. Der Drahtabschnitt 12 stellt die elektrische Verbindung her und ermöglicht wegen seiner Kürze auch eine gute Wärmeleitung von der Beschichtung 7 über die Schweißperle 13 zur Schweißperle 16, so daß an der Stelle der Schweißperle 16 praktisch die Temperatur der Beschichtung 7 gemessen wird.

Die Meßzelle 30 umfaßt ein gerades Trägerrohr 31, welches an dem in Fig. 3 rechten Ende nicht geschlossen, sondern im Ganzen zylindrisch ist. An dem in Fig. 3 rechten

Ende sitzt in dem Trägerrohr 31 ein Stopfen 37 aus einer gesinterten, elektrisch leitenden Vergleichssubstanz, in der ein Anschlußdraht 32 eingesintert ist, der an einer Schweißperle 36 mit dem Thermoelement 4 verbunden ist. Das in Fig. 3 rechte Ende des Trägerrohrs 31 und der Stopfen 37 der Vergleichssubstanz sind von einer Beschichtung 38 mit Feststoffelektrolyt überzogen. Die Badelektrode ist wie bei den Meßzellen 10 und 20 als Beschichtung 9 des Trägerrohrs 31 ausgebildet, von der eine Ableitung 11 ausgeht.

Bei der Meßzelle 40 der Fig. 4 ist das Trägerrohr 41 als U-Rohr ausgebildet und enthält im Innern das Thermoelement 4 mit den Schenkeln 4' und 4'' und der im Scheitel des U befindlichen Schweißperle 6. Das Trägerrohr 41 besteht wie die Trägerrohre 1 und 31 aus nicht leitendem feuerfestem Material. Auf den einen Schenkel des Trägerrohrs 41 ist eine Beschichtung 47 mit der Vergleichssubstanz aufgebracht, die ganz von einer Beschichtung 48 aus dem Feststoffelektrolyten überzogen ist. Da die Beschichtung 47 auf der Außenseite des Trägerrohrs 41 und das Thermoelement 4 in seinem Innern angeordnet sind, muß der elektrische Anschluß zur Vergleichssubstanz über eine separate Anschlußleitung 42 erfolgen.

Auf dem anderen Schenkel des U-förmigen Trägerrohrs 41 ist eine Beschichtung 49 aus einer metallisch leitenden Metallkeramik als Badelektrode angebracht, von der eine Ableitung 11 ausgeht.

Die Meßzelle 50 der Fig. 5 stimmt hinsichtlich des Trägerrohrs 41 und des Thermoelements 4 sowie den Beschichtungen 47 und 48 auf dem in Fig. 5 oberen Schenkel des U-förmigen Trägerrohrs 41 mit der Ausführungsform 40 überein. Lediglich die Beschichtung 49 ist durch ein lose

auf den anderen Schenkel des U-förmigen Trägerrohrs 41 aufgeschobenes Röhrchen 59 aus einer elektrisch leitenden Metallkeramik ersetzt, die über eine Ableitung 52 als Badkontakt an die Meßvorrichtung angeschlossen werden kann.

Bei der Meßzelle 10 erfolgt die Temperaturmessung unmittelbar in der Vergleichssubstanz. Bei den Ausführungsformen 20, 30, 40 und 50 besteht zwischen der durch die Schweißperlen 16, 36 bzw. 6 gegebenen Temperaturmeßstelle und den Vergleichssubstanzen 7, 37, 47 ein gewisser Abstand. Dies spielt aber keine Rolle, weil die Wandstärken der Beschichtungen und der Trägerrohre gering sein sollen. Die Außendurchmesser der Trägerrohre einschließlich der Beschichtungen sollen 6 bis 8 mm nicht übersteigen. Die Gesamtmasse der Meßzellen ist dadurch sehr gering, so daß eine geringe Wärmekapazität vorliegt und ein rascher Temperatúrausgleich zur Schmelze und innerhalb der Meßzelle eintritt.

Eine Ausbildung des Badkontaktes durch ein aufgeschobenes Röhrchen wie bei der Meßzelle 50 ist auch bei den Ausführungsformen 10, 20, 30 mit geradem Trägerrohr möglich.

Fig. 1

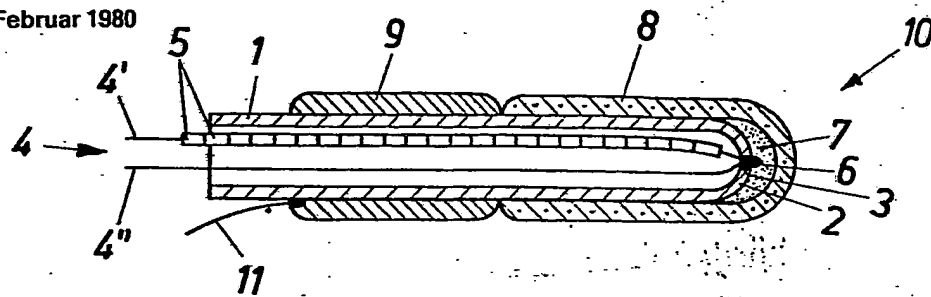


Fig. 2

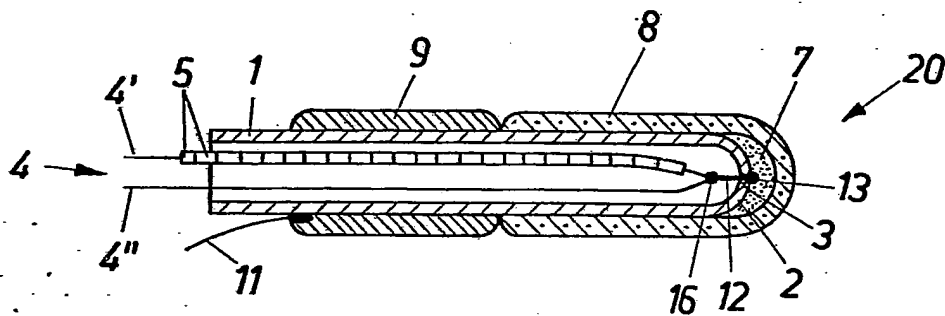


Fig. 3

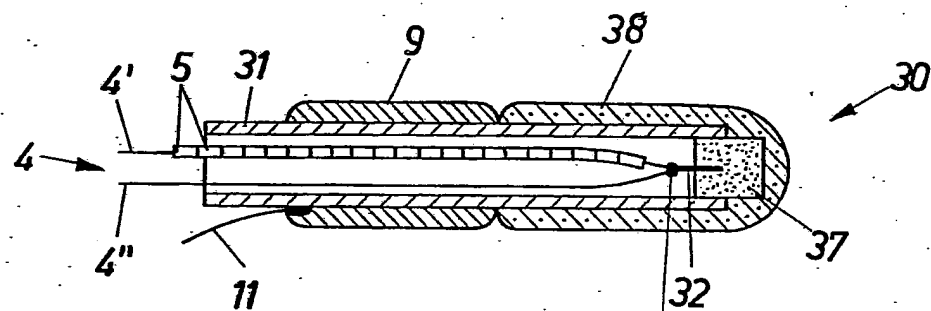


Fig. 4

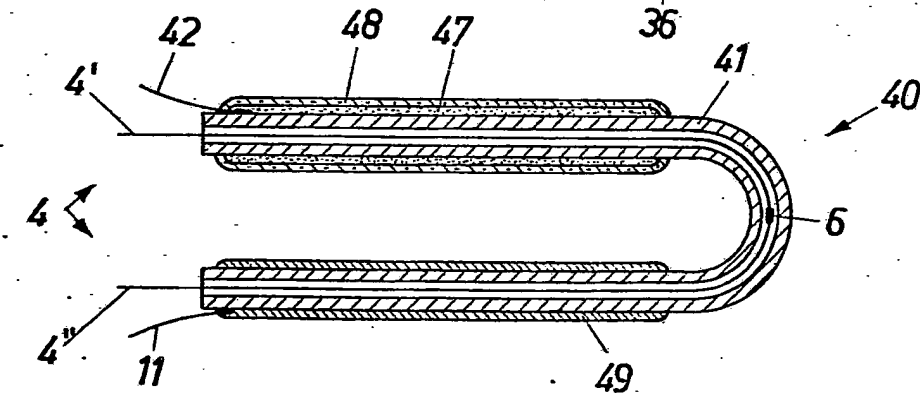
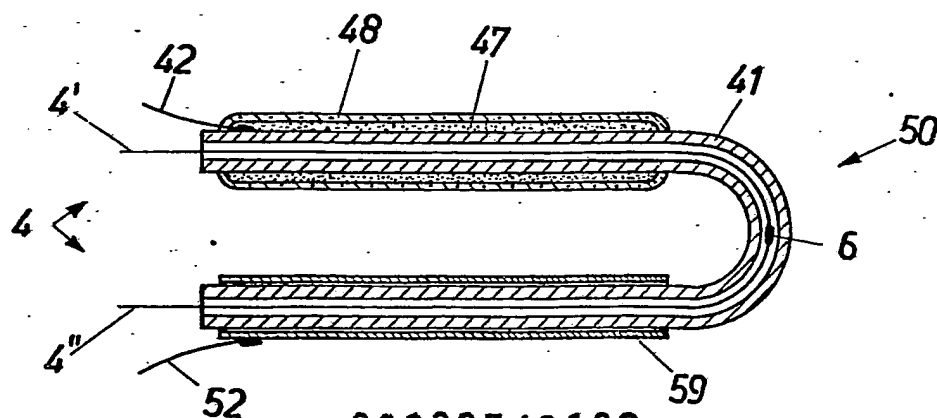


Fig. 5



030007/0180



Prof. Dr. Ing.habil. Wilhelm Anton Fischer  
Fa. Ferrotron Elektronik GmbH  
4030 Ratingen








## MESSZELLE

**Patent number:** DE2833397 (A1)  
**Publication date:** 1980-02-14  
**Inventor(s):** FISCHER WILHELM ANTON PROF DR  
**Applicant(s):** FISCHER WILHELM ANTON; FERROTRON ELEKTRONIK GMBH  
**Classification:**  
**- international:** *G01K7/02; G01K1/12; G01K1/16; G01N27/411; G01K7/02; G01K1/00; G01K1/08; G01N27/406; (IPC1-7): G01N27/04*  
**- european:** G01N27/411; G01K1/12B; G01K1/16  
**Application number:** DE19782833397 19780729  
**Priority number(s):** DE19782833397 19780729

### Also published as:

 DE2833397 (C2)  
 JP55022195 (A)

### Cited documents:

 DE1648923 (B2)  
 DE1598559 (B)  
 DE2653321 (A1)  
 DE2423783 (A1)  
 DE2007074 (A1)

more >>

Abstract not available for **DE 2833397 (A1)**

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

### Measuring cell.

There is today arrangements for the brief measurement of the oxygen content and the temperature in metal, in particular steel melts in use, is provided with which at the tip of a dipping probe which can be brought into the melt a measuring cell, with that the thermocouple, the probe for the oxygen measurement and the bath contact separated from each other in a common measuring head disposed is. This state of the art is shown in the text passage from "steel and iron" 95 (1975) booklet 22, side 1084. A disadvantage of this embodiment consists of the fact that because of different measures of the thermocouple arrangement and the probe the different time up to the stationary adjustment of the measurement value for the temperature and the oxygen activity offense. With a conventional probe e.g. become.

5 seconds used, until the temperature, and 15 seconds, until the oxygen activity can become measured.

There is also already embodiments known, are large integrated with which the elements of the measuring cell. With the DE-PS 15 00 709 the thermocouple and comparison the substance are in a common carrier in shape of a single closed tube disposed, into which the thermocouple projects and which from a gas serving as Vergleichssubstanz flowed through. In addition, the housing of thermocouple and comparison substance is already for fixed Vergleichssubstanzen from the DE-AS 16 48 923 known, with which the carrier is a refractory tube, into which of an end a Aluminiumoxidkapillare with embedded Pt and PtRh electrodes introduced is, whereby the junction of the thermocouple thighs from the leading end of the Aluminiumoxydkapillare out-stands. The fixed Vergleichssubstanz is pre-aged to the junction in the inertial tube. Carrier the tube is outside by a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stopfen completed used with a cement from stabilized zircon oxide. A similar state of the art is in the DE-OS 24 23 783 described.

All aforementioned embodiments is common that only the temperature measurement and the oxygen activity measurement are integrated, the bath contact however still separate by an electrical conductive pin formed diving in into the melt is this pin consists in the practice usually of a molybdenum wire portion, which experiences an immediate adjustment as separate standing metal quantity of small cross section to the temperatures of the melt and then the solvent attack of the melt and in particular the slag exposed is. Frequent one is disappeared therefore such a bath contact before the measurement begin can.

All three elements are finally with that the preamble of Claim 1 underlying GB-PS 1,381,976 integrated. The Vergleichssubstanz is in an insulative refractory tube, which is at the end up to an opening closed, diving in into the melt, and carries in the opening plug from that solid electrolytes, which stands with the Vergleichssubstanz in the tube in connection. That refractory insulating tube is surrounded of a refractory electrical conductive tube, which forms the bath contact. This embodiment raises in practice problems. Either the outside, from a cermet existing and the bath contact formed tube and the inner insulative refractory tube are in close contact: then there are a relative good heat transfer between the tubes and bearable set times with the measurements, but arise because of the different thermal expansion of the materials and that much schroffen temperature differences again and again breakages of the against each other working tubes; or however the tubes do not fit more immediate together, then the heat transfer is so poor that the stationary state becomes achieved with the measurements in to long times.

The invention has the object to train a measuring cell that in such a way the preamble corresponding type that it exhibits as short a response time, small problems as possible manufacturing costs small with different thermal expansions as well as.

This object becomes in two variants by in the flagstone of the claim 1 and/or. the claim of 2 indicated features dissolved.

The coatings are applyable with prior art methods with small effort on the support tube.

And their not homogeneous-crystalline, although dense structure, they can follow paths of their relative small wall thickness temperature strains, without breaking or chip off immediately. The small layer-strong that Solid electrolyte layer leads also to the fact that the Vergleichssubstanz rapid bordering on it heats itself.

The same advantage is present also with the solution according to claim 2, whereby the loose arrangement of the tube the problems of the temperature stresses goes around and the missing cover of the coating by the tube the entrance of the melt to the solid electrolyte layer allowed, which for the function of the measuring arrangement, in addition, for the rapid temperature adjustment by the solid electrolytes through-necessary is fundamental.

The claims 5 to 5 indicate material properties of the bath contact and dimensions of the solid electrolyte layer, which turned out as suitable.

An important embodiment of the invention is shown in the flagstone of the claim 6. Particularly in connection with

the teaching of the claim 1, if thus both the Vergleichssubstanz and the solid electrolyte and the bath electrode formed by coatings of the support tube are, is the principle of the invention at the most consistent performed. All elements can be realized on the simplest manner on the support tube. However still the particular advantage that also the Vergleichssubstanz is disposed outside of the support tube, is added only by the coating with that solid electrolytes of the melt separated. Thereby a practical current temperature equalizing between the melt and the Vergleichssubstanz is possible, so that no measurement errors can occur to that extent. This stands contrary to the known embodiments mentioned, disposed with which the Vergleichssubstanz is always inside a tube.

The whole arrangement is to exhibit one if possible small amounts. It becomes preferred that the support tube exhibits according to claim 8 an outside diameter of less than 8 mm.

Into responding 9 to 17 various possibilities of the practical realization of the invention thought are shown.

Regarding the formation of the support tube as U-Rohr is referred 15 98 559 to the DE-PS, which does not describe a measuring cell with a U-Rohr from a refractory conductive material, in which in the apex des Uder solid electrolyte as plug disposed is, which is contacted with a recording electrode and becomes of a gas as Vergleichssubstanz applied.

A temperature measurement linked with the oxygen activity measurement does not take place. The bath contact is independent of the U-Rohr as Einzelkrode formed. In the practical operation this arrangement could not itself intersperse, since the supply of the gaseous oxygen comparison substance proved from the outside into the cell in the steel plant as to difficult, as in the DE-PS 15 98 560, column 2, lines 58 to 50 performed becomes. In the DE-PS 15 98 560 the solid electrolyte is formed as U-Rohr and is the gaseous oxygen comparison substance in a closed container in the measuring head housed, from which the gas withdraws with heating and which U-Rohr flows through.

Embodiments of the invention are in the drawing shown.

Fig. 1 and 5 shows longitudinal sectional views by the axis various measuring cells.

As whole with lo referred measuring cell of the Fig. 1 covers a straight support tube 1 from an electrical insulative refractory ceramic Material e.g. Quartz. The support tube 1 is to in Fig. 1 right hand end course-melted 2 up to an opening 3. Inside the support tube 1 is a thermocouple with the legs 4' and 4, referred as whole with 4, ". The leg 41 is insulated by lined up ceramic isolate-crude-crude 5 of the leg 4 ". At the right hand end the legs 4' and 4 " 1 together-rotated are put and through the opening 3. That outward projecting part is fused with a flame to a pearl 6, which has a larger cross section than the opening 5 and thus the thermocouple at the closed end specifies 2 of the support tube 1. In that the closed end 2 adjacent region is the support tube 1, which there on the outside roughened is, with an adherent coating 7 from the comparison substance coated. The Vergleichssubstanz consists for example of Cr-Cr2O3, which is sintered to a cermet. The application of the coating 7 like also all other still mentioned coatings can take place via plasma spraying, via immersion in a slurry, subsequent drying and subsequent sinters or by means of another known method.

The coating 7 with the Vergleichssubstanz is again outer coated of a coating 8 with that solid electrolytes, which the coating 7 complete takes off. The coating 8 can e.g.

out with CaO exist stabilized zircon oxide.

An other, to the open end of the support tube 1 convenient part of the same is provided with a coating 9 from a metallic conductive ceramel, which dives into the operation into the melt and which bath electrode forms. The derivation made over the lead 11.

The electrical connection for coating 7 from the Vergleichssubstanz made over a leg of the Thermoelements 4, whose pearl is 6 7 embedded into the coating and which manufactures electrical contact.

The measuring cell 20 the Fig. 2 differs only according to the connection of the thermocouple with the coating 7 of the measuring cell lo. While with the measuring cell 10 the pearl 6 of the thermocouple 4 immediate in the coating 7 with the Vergleichssubstanz is convenient, the weld 16 of the thermocouple is inside the support tube 1 and is by a short wire section 12, that the opening 3 in the closed end 2 of the support tube 1 reaches with the coating 7 connected through with the embodiment 20. On the outside of the opening 3 the wire section 12 possesses a thickened pearl, those the Hineinrut wire section 12 into the interior of the support tube 1 prevented.

The wire section 12 makes the electrical connection and possible because of its brevity also a good heat conduction of the coating 7 more huber the pearl 15 to the pearl 16, so that becomes 7 measured at the site of the pearl 16 the practical temperature of the coating.

The measuring cell 30 covers a straight support tube 31, which to in Fig. 3 right hand end not closed, but generally speaking cylindrical is. To in Fig. 5 right End sits in the support tube 51 a plug 37 from a sintered, electrical conductive Vergleichssubstanz' in the one lead 52 is eingintert, which is 4 connected at a pearl 36 with the thermocouple.

In Fig. 5 right hand end of the support tube 31 and that plug 37 of the Vergleichssubstanz is warped of a coating 38 with solid electrolyte. The bath electrode is as with the measuring cells lo and 20 as coating 9 of the support tube 51 formed, from which a derivation 11 proceeds.

With the measuring cell 40 the Fig. 4 is the support tube 41 as U-Rohr formed and contains inside the thermocouple 4 with the legs 4' and 4 " and the pearl 6 located in the apex of the U. The support tube 41 consists like the support tubes 1 and 31 of not conductive refractory material. On some leg of the support tube 41 a coating is 47 applied with the Vergleichssubstanz, which is whole coated of a coating 48 from that solid electrolytes. Since the coating 47 on the outside of the support tube 41 and the thermocouple are 4 in its inside disposed, the electrical connection must be made to the Vergleichssubstanz by a separate lead 42.

On the other leg of the u-shaped support tube 41 a coating is 49 mounted from a metallic conductive ceramel than bath electrode, from which a derivation 11 proceeds.

The measuring cell 50 the Fig. 5 tunes regarding the support tube 41 and the thermocouple 4 as well as the coatings 47 and 48 on in Fig. 5 upper legs of the u-shaped support tube 41 with the embodiment 40. Only the coating 49 is replaced by a loose tube pushed onto the other leg of the u-shaped support tube 41 59 from an electrical conductive ceramel, which can become more huber a derivation 52 than bath contact to the measurement device connected.

With the measuring cell 10 the made temperature measurement more immediate in the Vergleichssubstanz. With the embodiments 20, 30, 40 and 50 exists between by the pearls the 16, 56 and/or. 6 given temperature measuring point and the Vergleichssubstanzen 7, 57, 47 a certain distance. This plays however no role, because the wall thicknesses of the coatings and that should be mounting tube small.

The outside diameters of the support tubes including the coatings are not to exceed 6 to 8 mm. The total mass of the measuring cells is very small thereby so that a small thermal capacity is present and a rapid temperature equalizing occurs to the melt and within the measuring cell.

A formation of the bath contact by a postponed tube as with the measuring cell 50 is also possible with the embodiments 10, 20, 30 with straight support tube.



## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

### Claims.

1. Measuring cell to the simultaneous determination of the temperature and the oxygen activity of melts, in particular steel melts, bottom immersions of the measuring cell into the melt, with a probe also - a Vergleichssubstanz known oxygen activity, which is separated by a oxygen-ion-conductive and negligible predominant with higher temperatures electron-conductive solid electrolytes of the melt, with a thermocouple, with which the junction of the legs is convenient in the vicinity of the Vergleichssubstanz, and with a bath contact, whereby probe, thermocouple and bath contact at a common refractory non conductive support tube combined are, diving in into the melt, characterised in that both the solid electrolyte and the bath contact and coatings (8, 38, 48) and/or. (9, 49) of the support tube (1, 31, 41) formed are.
2. Measuring cell to the simultaneous determination of the temperature and the oxygen activity of melts, in particular Stahlschnelzen, bottom immersion of the measuring cell into the melt, with a probe with a Vergleichssubstanz known oxygen activity, which is separated by a oxygen-ion-conductive and negligible predominant with higher temperatures electron-conductive solid electrolytes of the melt, with a thermocouple, with which the junction of the legs is convenient in the vicinity of the Vergleichssubstanz, and with a bath contact, whereby probe, thermocouple and bath contact at a common refractory non conductive support tube combined are, diving in into the melt, characterised in that the solid electrolyte as coating (47) of the support tube (41) and the bath contact by on the support tube (41) loose disposed, the coating (47) not covering tube (59) formed are.
3. Measuring cell according to claim 1 or 2, characterised in that for the bath contact (2) a ceramel from a metal and/or a metal alloy and an oxide and/or an oxide connection used is, with which the Solidustemperaturen of its components lies above the temperature of the melt, and bei EMI2.1 USumenanteil of the Metalles and/or metal alloy in the ceramel at least 20% amounts to.
4. Measuring cell after the claim 3, characterised in that for the ceramel the oxides CaO, MgO, NiO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mio<sub>2</sub>, ZurO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub> ' its refractory connections MgO'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO'Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or mixed crystals as well as metals the refractory metals Ni, CR, Ti, Zr, Hf and/or Th used are.
5. Measuring cell after one of the claims 1 to 4, characterised in that the solid electrolyte in a layer-strong smaller than Soo, TM, 15ohm + 503m is preferably present.
6. Measuring cell after one of the claims 1 to 5, characterised in that also the comparison bus dance by a coating (7, 47) of the support tube (1, 41) formed is.
7. Measuring cell according to claim 6, characterised in that as comparison substance mixtures from Ni/NiO, Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mo/MoO<sub>2</sub>, Ti/TiO<sub>2</sub> used are, which is holding in form of a metal ceramic(s) applied on the support tube (1, 41) and amounts to their metallic volume fraction at least 20%.
8. Measuring cell after one of the claims 1 to 7, characterised in that the support tube (1, 51, 41) an outside diameter of less than 8 mm exhibits.
9. Measuring cell after one the Ansprüchelund 3 to 8, characterised in that the support tube (1) as at the end up to a small aperture (3), diving in into the melt, closed tube formed is, which in its inside the thermocouple (4) it contains the against each other insulated legs (4', 4'') that is provided on a range at the closed end (2) of the support tube (1) the coating (7) with the Vergleichssubstanz and stands with the junction of the thermocouple (1) in electrical conductive connection and that the range complete from an other coating (8) with that solid electrolytes covered is.
10. By the opening (3) and outside of the opening (3) into the Vergleichssubstanz engage through-seizes measuring cell according to claim 9, characterised in that the legs (4', 4'') of the thermocouple (4).
11. measuring cell according to claim 9, characterised in that the legs (4', 4'') the thermocouple (4) inside the support tube (1) with one another and with a short wire section (12) connected are, that by the opening (3) through-seized and outside of the opening (3) in the Vergleichssubstanz intervenes.
12. Measuring cell according to claim 10 or 11, characterised in that the legs (4', 4'') of the thermocouple (4) and/or. the wire section (12) outside of the opening (3) their diameter a thickening exceeding at diameters (6, 13) form.
15. Measuring cell after one of the claims 1 and 3 to 8, characterised in that the support tube (1) in its inside to the two against each other insulated legs (4', 4'') of the thermocouple (4) contains and at the end by plug (37)

from sintered Vergleichssubstanz a closed, diving in into the melt, is, which with the Verbindungsstele (36) of the thermocouple (4) lead-connected is, and that a range at the end of the support tube (51) by the coating (8) with that solid electrolytes complete covered it is.

14. Measuring cell after one of the claims 9 to 15, characterised in that the bath contact by a coating (9) of the support tube (1), subsequent to the range, 1) formed is.

15. Measuring cell after one of the claims 1 to 8, characterized thus. that the support tube (41) as U-Rohr formed f of which in its inside the thermocouple (4) carries, its junction (6) in the apex of the "U" lies, and which on a leg a coating (47) with the Vergleichssubstanz carries, which is whole by an other coating (48) with that solid electrolytes covered.

16. Measuring cell according to claim 15, characterised in that the support tube (41) on the other leg one than coating (49) formed bath contact exhibits, which is electrically insulated of the coating (47).

17. Measuring cell according to claim 15, characterised in that the support tube (41) on the other leg one than tube (59) formed bath contact exhibits, which is electrically insulated of the coating (47).

Fig. 1

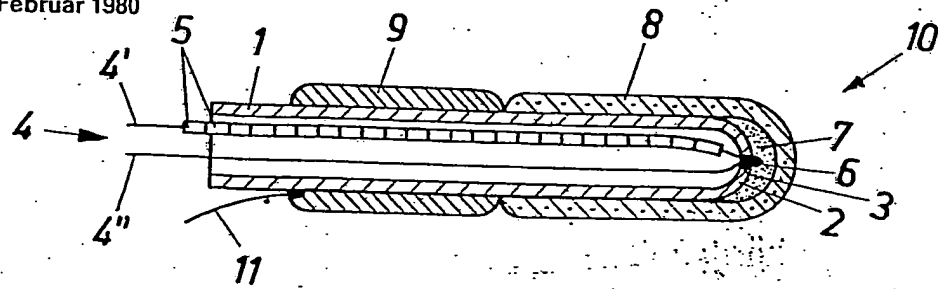


Fig. 2

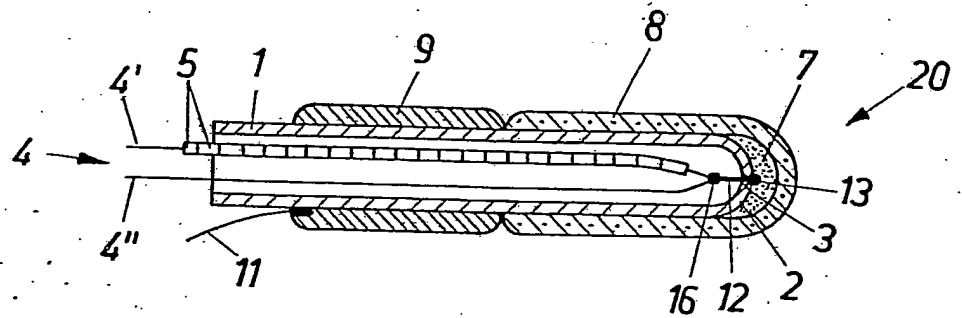


Fig. 3

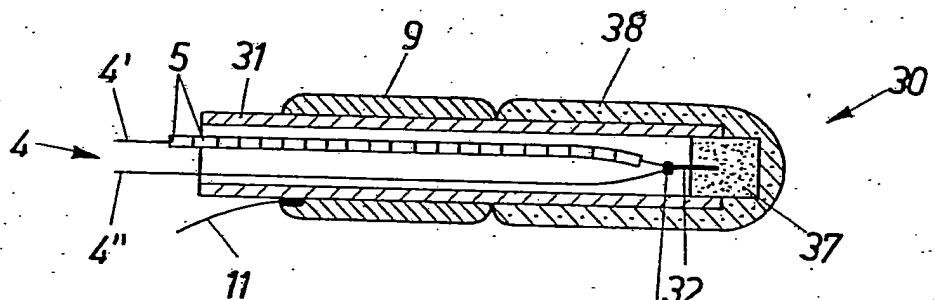


Fig. 4

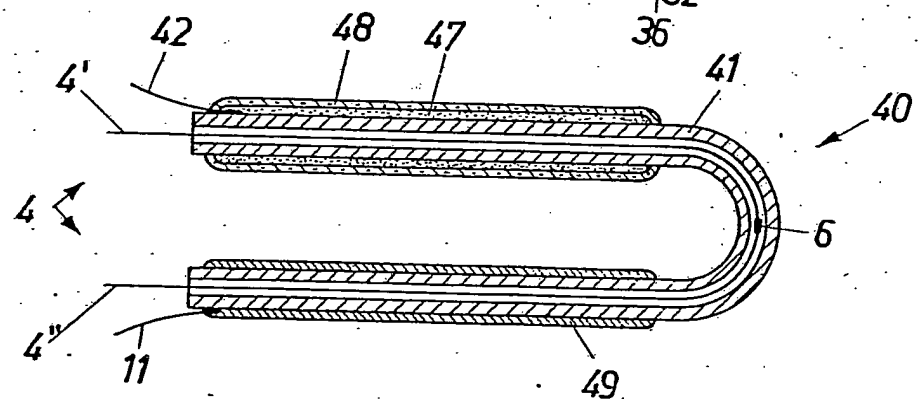
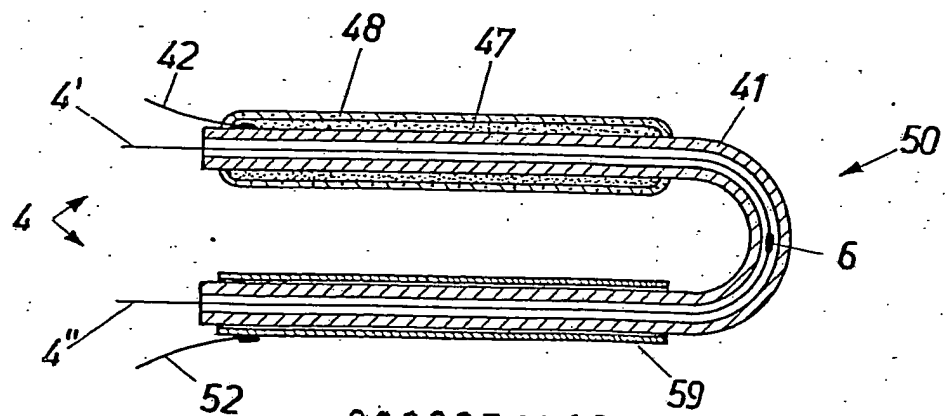


Fig. 5



030007/0180

Prof. Dr. Ing.habil. Wilhelm Anton Fischer  
Fa. Ferrotron Elektronik GmbH  
4030 Ratingen

## Measurement device for measuring the oxygen partial pressure in aggressive liquids at high temperature

**Patent number:** DE3811865 (C1)

**Publication date:** 1989-05-24

**Inventor(s):** BAUCKE, FRIEDRICH G. K., DR., 6500 MAINZ, DE, ; ROETH, GERNOT, 6501 DALHEIM, DE, ; WERNER, RALF-DIETER, 6543 LAUFERSWEILER, DE

**Applicant(s):** SCHOTT GLASWERKE, 6500 MAINZ, DE

**Classification:**

- international: G01N27/26; G01N27/30; G01N27/411; G01N27/26; G01N27/30; G01N27/406; (IPC1-7): G01N27/30

- european: G01N27/411

**Application number:** DE19883811865 19880409

**Priority number(s):** DE19883811865 19880409

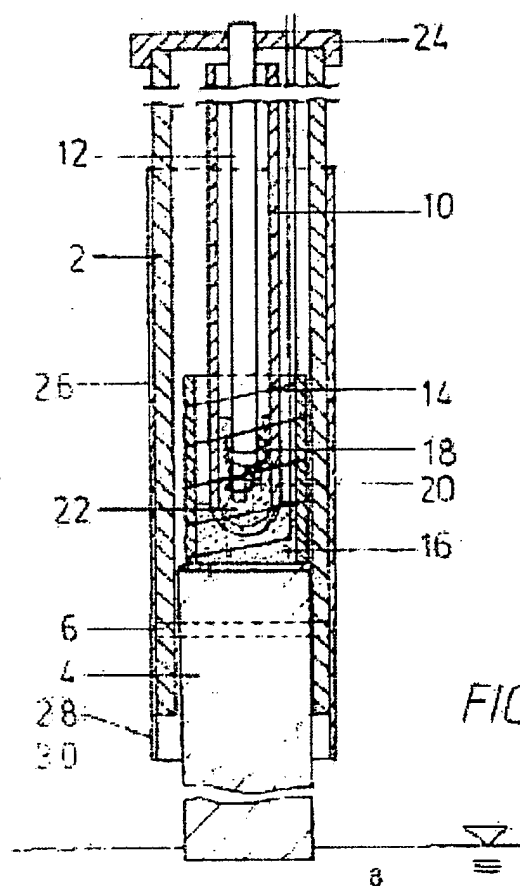
**Cited documents:**

DE3109454 (A1)

DE8513976U (U1)

### Abstract of DE 3811865 (C1)

In a measurement device for measuring the oxygen partial pressure in aggressive liquids at high temperature, in particular in glass melts, which comprises two measurement probes which are surrounded above their immersion region into the liquid to be examined (8) with an external tube (2) of high-temperature-resistant ceramic and of which the measurement probe has a platinum electrode which at the bottom extends out of the external tube so as to dip into the melt and, correspondingly out of the ceramic external tube of the reference probe, a rod-like contact element (4) extends out of the external tube (2) downwards into the melt (8), there is provided a protective tube (26) of thin platinum foil surrounding the ceramic tube (2), the bottom end (28) of which protective tube projects in a skirt-like manner beyond the bottom end of the ceramic tube (2).; This prevents condensates formed from vapours above the melt, which run down on the external side of the arrangement, from also running down on the contact element (4) or on the platinum measurement electrode, which prevents, on the one hand, increased corrosion and, on the other hand, a falsification of the measurement results by the composition of the condensates, which is different from that of the melt.



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide